ÜBER KRISTALLINISCH-FLÜSSIGE DERIVATE DER α-ALKYLIERTEN ZIMTSÄUREN.

INAUGURALDISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG

ACAD. LUGDBAT. BIBL.

VORGELEGT VON

WILHELM KASTEN

AUS VIENENBURG.

HALLE a. S.
HOFBUCHDRUCKEREI VON C. A. KAEMMERER & CO.
1909.

Referent: Herr Professor Dr. Vorländer.

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548112_0051

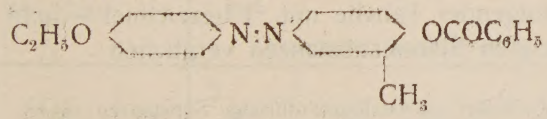
Inhaltsverzeichnis.

Theoretischer Teil.
Experimenteller Teil.

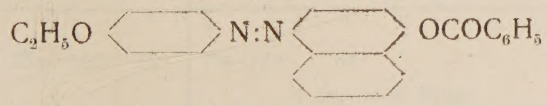
I. Para-Nitro-α-alkylzimtsäuren.
II. Para-Amino-α-alkylzimtsäuren.
Para-Amino-α-alkylzimtsäureester.
III. Para-Azoxy-α-alkylzimtsäuren.
Para-Azoxy-α-alkylzimtsäureester.
IV. Para-Azo-α-alkylzimtsäureester.
V. Arylidenamino-α-alkylzimtsäuren.
Arylidenamino-α-alkylzimtsäureester.

Theoretischer Teil.

Die Beziehungen, die zwischen dem kristallinisch-flüssigen Zustande und der chemischen Konstitution bis jetzt nachgewiesen wurden, lassen erkennen, dass der kristallinisch-flüssige, anisotrope Zustand durch eine möglichst lineare Struktur der Moleküle hervorgerufen wird.[1]) Substitution und Verzweigung in der Seitenkette oder am Benzolkern beeinträchtigen den kristallinisch-flüssigen Zustand. Aus mehreren Untersuchungen ergibt sich z. B., dass das kristallinisch-flüssige Existenzgebiet durch Einführung von Methyl in den Benzolkern vermindert wird. Meye hat gefunden, dass p-Nitrocinnamyliden-as-Xylidin monotrop kristallinisch-flüssig ist, während das um ein Methyl reichere p-Nitro-cinnamyliden-ps-Cumidin nicht mehr liquokristallinisch erscheint. Auch andere Reste wie Naphtyl und Halogene schwächen oder verhindern ganz die kristallinisch-flüssigen Eigenschaften der Verbindungen. Nach Wolferts wird die Enantiotropie des Phenetolazophenolbenzoats im Phenetolazo-o-Kresol und -m-Kresolbenzoat

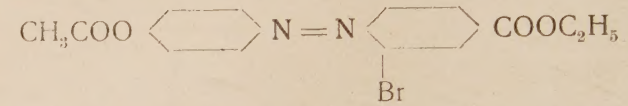


und im Phenetolazo-α-Naphtolbenzoat

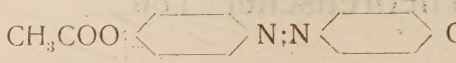


1) Vorländer, „Kristallinisch-flüssige Substanzen" Seite 43 u. f.

zur Monotropie herabgedrückt. Reichardt wies nach, dass p-Acetoxy-p-azo-m-brombenzoësäureäthylester



im Gegensatz zu p-Acetoxy-p-azobenzoësäureäthylester



der enantiotrop kristallinisch-flüssig ist, keine liquokristallinische Phase bildet.

Auch bei der Verzweigung in der aliphatischen Seitenkette hat man eine Verkleinerung des Existenzgebiets wahrgenommen; während z. B. p-Methylbenzalaminobenzoësäure enantiotrop kristallinisch-flüssig ist, ist Cuminalaminobenzoësäure nicht mehr liquokristallinisch; p-Methylbenzalphenylendiamin ist noch enantiotrop, Cuminalphenylendiamin nur an kleinsten Tropfen monotrop kristallinisch-flüssig.[1])

Ich habe nun auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Vorländer den Einfluss der α-Substitution bei den Azoxy-, Azo- und Arylidenaminozimtsäureestern geprüft. Es hat sich gezeigt, dass durch den seitlichen α-Substituenten in Übereinstimmung mit der Theorie das Existenzgebiet der kristallinisch-flüssigen Phase verringert und sogar ganz zum Verschwinden gebracht werden kann. Ich habe eine Reihe Azoxy-α-alkylzimtester und Arylidenamino-α-alkylzimtester dargestellt — die von mir neu dargestellten Verbindungen sind in folgender Tabelle mit *) bezeichnet — und mit den unverzweigten Stammsubstanzen verglichen:

1) Vorländer, „Kristallinisch-flüssige Substanzen" S. 58.

Tabelle 1.

p-Azoxyzimt-ester				p-Azoxy-α-Methylzimt-ester				p-Azoxy-α-Äthylzimt-ester
Name es Esters	Schm. I	Schm. II	Differ.	Schm. I	Schm. II	Schm. III	Differ.	Schm.
Methyl-	219–221°	254–257°	36°	*) 142–143°	—	—	—	
				nur an kleinen Tropfen enantiotrop, 1 ps. Phase.				
Äthyl-	141°	247–249°	107°	*) 110°	135°	140°	30°	*) 85°
				enantiotrop, 2 kr.-fl. Phasen.				kaum kr.-fl.
n-Propyl-	123°	240–243°	119°	*) 70°	125°	128°	58°	*) 113–114°
				2 enantiotrope, kr.-fl. Phasen.				kaum kr.-fl-
i-Propyl-	148–150°	184°	35°	*) 93°	—	—	—	
				kaum kr.-fl.				
n-Butyl-	110–111°	214°	104°	*) 60°	99°	—	39°	
				1 en. ps. Phase.				
i-Butyl-	—	—	—	*) 86°	110°	125°	39°	
				2 en. kr.-fl. Phasen.				
kt.-Amyl-	—	—	—	*) 90°	—	—	—	
				nur an kleinsten Tropfen monotrop.				
i-Amyl-	144°	184–186°	41°	*) 86°	—	—	—	
				1 monotrop kr.-fl. Phase.				
n-Octyl-	94°	175°	81°	*) 41°	62°	84–85°	44°	
				2 en. kr.-fl. Phasen.				
n-Cetyl-	105°	139–140°	35°	*) 76–77°	84°	—	7°	
				1 en. kr.-fl. Phase.				
Allyl-	124°	235°	111°	*) zirka 75°	zirka 115°	—	40°	
				1 en. kr.-fl. Phase.				

Tabelle 2.

Para-Substituent	Ester	Benzalaminozimtsäure	α-Substituent	Benzalamino-α-alkylzimtsäure
— OCH_3	CH_3	2 kr.-fl. Phasen, davon eine enantiotrop-pseudoisotrop, eine andere monotrop. Stäbchen. Schmelzpunkt 155—176°. (R. Wilke.)	*) — CH_3	eine monotrope kr.-fl. Ph an kleinen Tropfen; deutung von 2 kr.-fl. Pha bei hinreichender Un kühlung. Schmelzp. 1
— OCH_3	C_2H_5	3 enantiotrop kr.-fl Phasen. Schmelzpunkt 106°, 109°, 117°, 138°. (R. Wilke.)	*) — CH_3	eine enantiotr. kr.-fl. Ph Schmelzp. 89° und 2 feste Phasen.
— OCH_3	C_2H_5	—	*) — C_2H_5	kaum kr.-fl. Schm. 60°—
— OCH_3	C_2H_5	—	*) — C_6H_5	nicht kr.-fl. Schm. 108°
— OCH_3	n-C_3H_7	—	*) — CH_3	enantiotrop kr.-fl. 1. Sc 50°; 2. Schm. 85°.
— OCH_3	n-C_4H_9	3 kr.-fl. Phasen, davon 2 en. Schm. 58°, 76°. (Wolferts.)	*) — CH_3	monotrop kr.-fl. Schme 58°.
— OCH_3	i-C_5H_{11}	2 kr.-fl. Phasen, beide en., Schm. 52°, 90°. (Wolferts.)	*) — CH_3	monotrop kr.-fl. Schme 46°—47°.
— OCH_3	akt. C_5H_{11}	4 kr.-fl. Phasen, davon 3 en. und 2 stark zirkularpolarisierend. Schm. 49°—90°. (Wolferts.)	*) — CH_3	2 oder 3 kr. Flüssigkei davon 1 enantiotrop ur stark zirkularpolarisier Schm. 60°—63°.
— OCH_3	akt. C_5H_{11}	—	*) — C_2H_5	nicht kristallisiert erhal
— OC_2H_5	CH_3	2 oder 3 kr.-fl. Phasen, enantiotrop, 2 feste Phasen. Schm. 130°, 187°. (Wilke.)	*) — CH_3	1 en. kr.-fl. und 1 mo trope kr.-fl. Phase; 2 f Phasen. Schm. 105°, 1
— OC_2H_5	C_2H_5	2 oder 3 kr.-fl. Phasen, enantiotrop. Schm. 109° —153°. (Wilke.)	*) — CH_3	1 en. und 1 monotr kr.-fl. Phase, beide ps feste Phasen. Übergan punkte: 124°, 94°, 76

Tabelle 2. (Fortsetzung.)

Para-Substituent	Ester	Benzalaminozimtsäure	α-Substituent	Benzalamino-α-alkylzimtsäure
$-OC_2H_5$	C_2H_5	—	*) $-C_2H_5$	2 monotrope kr.-fl. Phasen, beide ps.; 2 feste Phasen. Übergangsp. 73°, 61°, 45°.
$-OC_2H_5$	C_2H_5	—	*) $-C_6H_5$	nicht kr.-fl. Schm. 104°.
$-OC_2H_5$	C_2H_5	—	*) $-CH(CH_3)_2$	kaum kr.-fl. Schm. 76°—77°.
$-OC_2H_5$	n-C_3H_7	—	*) $-CH_3$	1 enantiotr. und 1 monotr. kr.-fl. Phase, beide pseudoisotrop. Schm. 88°, 121°.
$-OC_2H_5$	n-C_3H_7	—	*) $-C_2H_5$	monotrop kr.-fl. Schm. 98°, 63°.
$-OC_2H_5$	n-C_4H_9	2 kr.-fl. Phasen, enantiotrop. Schmelzp. 68°, 88°, 125°. (Wolferts.)	*) $-CH_3$	2 kr.-fl. Phasen, enantiotr. Schm. 55°, 65°, 82°.
$-OC_2H_5$	i-C_5H_{11}	1 oder 2 kr.-fl. Phasen, enantiotrop. Schmelzpunkt 81°—137°.	*) $-CH_3$	1 enantiotrope kr.-fl. Phase; Schm. 83° und 90°; stellenweise pseudoisotrop neben flüssigen Stäbchen.
$-OC_2H_5$	akt. C_5H_{11}	2 kr.-fl. enantiotr. Phasen. Schmelzp. 68°, 114°, 121°. (Wolferts.)	*) $-CH_3$	3 kr.-fl. Phasen, davon 2 enantiotr. Schm. 86°, 100°.
$-OC_2H_5$	akt. C_5H_{11}	—	*) $-C_2H_5$	3 monotrop kr.-fl. Phasen, 2 stark zirkularpolarisierend. Schm. 69°.
$-C_6H_5$	C_2H_5	4 kr.-fl. Phasen, alle enantiotrop und unter Umständen pseudoisotrop, eine in Stäbchen, eine in Nadeln. Übergangspunkte: 216°, 207°, 204°, 178° u. 145°. (Bertleff und Wolferts.)	*) $-CH_3$	3 kr.-fl. Phasen, alle enantiotrop und pseudoisotrop. Schm. 120°, 148°, 175°.

Tabelle 2. (Fortsetzung.)

Para-Substituent	Ester	Benzalaminozimtsäure	α-Substituent	Benzalamino-α-alkylzimtsäure
— C_6H_5	C_2H_5	—	*) — C_2H_5	2 kr.-fl. Phasen, monot und pseudoisotrop. 2 fe Formen. Schm. 139°.
— C_6H_5	C_2H_5	—	*) — $CH(CH_3)_2$	nicht kr.-fl. Schm. 120°
— C_6H_5	n-C_3H_7	—	*) — C_2H_5	1 enantiotrope und 1 mo trope kr.-fl. Phase, be pseudoisotrop, teilweis Stäbchen. Schmelzpun 118°, 135°.
— C_6H_5	n-C_4H_9	2 enantiotrop kr.-fl. Phasen. Schmelzp. 167° und 203.	*) — CH_3	2 oder 3 kr.-fl. Phas enantiotrop. Übergan punkte: 100°, 136°, 14
— C_6H_5	akt. C_5H_{11}	2 kr.-fl. enantiotr. Phasen. Schm. 115°, 153°, 180°.	*) — CH_3	Kristallinisches Harz Aceton-Wasser.
— C_6H_5	akt. C_5H_{11}	—	*) — C_2H_5	Kristallinisches Harz. Klärungspunkt etwa 11

Tabelle 3.

Para-Substituent	Ester	Zimtsäure	α-Substituent	-α-alkylzimtsäure
Azo-	— C_2H_5	2 enantiotrope kr-fl. Phasen. Schmelzp. 155°—230°. (Hansen.)	*) — CH_3	monotrop kr.-fl. Schmel etwa 112°.
Azo-	akt. C_5H_{11}	—	*) — CH_3	Kristallinisches Harz
Benzoyl-azophenol	akt. C_5H_{11}	—	*) — CH_3	1 enantiotr. und 1 mon kr. Flüssigkeit. 2 fe Phasen. Schmelzp. 8 und 120°.

Aus diesen Tabellen kann man Folgendes ersehen:

1. Bei den Stammsubstanzen wie bei den verzweigten Verbindungen nimmt bei Verlängerung der Kette des Esterradikals das kristallinisch-flüssige Existenzgebiet von Methyl bis n-Propyl zu und fällt von da wieder; es erreicht also bei n-Propyl ein Maximum.

2. Das in Parastellung befindliche Radikal-Äthoxyl sowie das Phenyl vergrössern im Vergleich zum Methoxyl das kristallinisch-flüssige Existenzgebiet.

3. Durch Einführung von Alkylgruppen in die α-Stellung wird dagegen das kristallinisch-flüssige Existenzgebiet nach der Reihe Methyl, Äthyl, Phenyl und Isopropyl ganz beträchtlich vermindert. Während man durch Methylsubstitution noch meistens enantiotrop kristallinisch-flüssige Substanzen erhält, sind die α-Äthylverbindungen nur monotrop und die Phenyl- und Isopropylderivate überhaupt nicht mehr kristallinisch-flüssig.

Die kristallinisch-flüssigen Phasen der α-alkylierten Zimtsäurederivate sind meistens wasserklar und durchsichtig, wenn man sie auf einer Glasplatte oder zwischen zwei Glasplatten ausbreitet. Sie sind frei von Trübung, so dass man sie für amorph-flüssig halten könnte, wenn nicht die Doppelbrechung mittels der Achsenbilder im konvergenten polarisierten Lichte sicher nachzuweisen wäre. Schrift kann man deutlich durch die kristallinische Flüssigkeit hindurch lesen. Da man bisher nur trüb-flüssige Kristalle kannte, so ist durch die Entdeckung der durchsichtigen, klaren kristallinischen Flüssigkeiten ein wichtiges, neues Gebiet erschlossen worden. Infolge ihrer verhältnismässig niedrigen Schmelzpunkte lassen sich diese klaren Flüssigkeiten bis auf Zimmertemperatur abkühlen und halten sich mehrere Minuten lang bis zum Beginn des Erscheinens der kristallinisch-festen Phase, was das Experimentieren mit den Substanzen ausserordentlich erleichtert.

Durch den optisch aktiven Amylrest wird die kristallinisch-flüssige Phase einiger Zimtester in einen stark

zirkularpolarisierenden Zustand gebracht, wie er bisher für unmöglich gegolten hat. Dabei erscheint die Zahl der Phasen vermehrt, und das Existenzgebiet vergrössert. Einige optisch aktive Arylidenamino-α-alkylzimtsäureamylester schillern im kristallinisch-flüssigen Zustande und leuchten bei Druck blitzartig auf. Ihre Lösungen sind aber nahezu farblos und nur sehr schwach rechtsdrehend. Die starke Zirkularpolarisation ist demnach keine molekulare, sondern eine kristallinische. Gleichwohl stehen beide in einem ursächlichen Zusammenhange, denn unter den vielen Zimtestern zeigen nur die aktiven Amylester — im besonderen Gegensatze zu den iso-Amylestern — die aussergewöhnlich starke Zirkularpolarisation.

Experimenteller Teil.

I. Para-Nitro-α-alkylzimtsäuren.

p-Nitro-α-Methylzimtsäure.

$$p\text{-}NO_2\ C_6H_4\ CH = C - COOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

Endeleano[1]) stellte die Säure aus dem α-Methylzimtsäuremethylester durch Eintragen in konzentrierte Salpetersäure dar. Ich kondensierte nach der Perkinschen Zimtsäuresynthese p-Nitrobenzaldehyd (1 Mol.) mit wasserfreiem Natriumpropionat (1 Mol.) und Propionsäureanhydrid (1 Mol.) im Ölbade, das zirka 10—12 Stunden auf 120—130° erhitzt wurde. Das Reaktionsprodukt kochte ich mit Sodalösung aus, filtrierte von harzigen Nebenprodukten ab und säuerte die alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure an, wobei die p-Nitro-α-Methylzimtsäure ausfiel. Zur Reinigung kann man sie aus Eisessig umkristallisieren; sie bildet dann weisse Nadeln; Schmelzpunkt 208,5°. Zur Verarbeitung auf Amino-, Azoxysäuren u. s. w. kann die rohe Säure verwandt werden. 32 g p-Nitrobenzaldehyd ergaben 35 g p-Nitro-α-Methylzimtsäure, was ungefähr 80% der Theorie entspricht.

Darstellung des wasserfreien Natriumpropionats: Propionsäure neutralisiert man mit einer gesättigten Sodalösung und dampft auf dem Wasserbade ein. Die weisse trockene Masse erhitzt man in einer flachen Eisenschale vorsichtig über freiem Feuer bis zum Schmelzen. Nach dem Erkalten pulverisiert man die harte Masse.

1) B. 20, 620.

Die p-Nitro-α-Methylzimtsäure ist nur in Mischungen kristallinisch-flüssig; und zwar ergab sie eine kristallinisch-flüssige Grenzschicht, wenn man sie mit Cinnamenylacrylsäure, p-Nitrobenzoësäure und Sorbinsäure zusammenschmolz.

p-Nitro-α-Äthylzimtsäure.

$$NO_2C_6H_4CH = C - COOH$$
$$\quad\quad\quad

Man erhitzt 15,1 g p-Nitrobenzaldehyd, 15,8 g trockenes phenylessigsaures Natrium und 10,2 g Essigsäureanhydrid 10 Stunden auf einem kochenden Wasserbade. Das Kondensationsprodukt, das zu einem Kristallbrei erstarrte, kocht man mit Sodalösung aus. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Umkristallisieren aus Alkohol erhält man die p-Nitro-α-Phenylzimtsäure in weissen Nadeln; Schmelzpunkt 214°. 15,1 g p-Nitrobenzaldehyd lieferten 22 g p-Nitro-α-Phenylzimtsäure.

Da beim Arbeiten mit Essigsäureanhydrid bei der Perkinschen Synthese sich Zimtsäure bilden kann, was bei höheren Temperaturen auch immer der Fall ist, so habe ich versucht, auf anderem Wege zu der p-Nitro-α-Phenylzimtsäure zu gelangen. Nach Claison[1]) reagieren Aldehyde und Ester bei Gegenwart von metallischem, drahtförmigem Natrium derart miteinander, dass Wasser austritt und ungesättigte Säureester entstehen. Aus p-Nitrobenzaldehyd, Phenylessigsäureäthylester im Überschuss und Natrium, die in molekularen Mengen einen Tag sich selbst überlassen werden, sollte der p-Nitro-α-Phenylzimtsäureäthylester entstehen. Es hat sich aber herausgestellt, dass die Substanzen nicht in Reaktion treten, vielleicht weil der Phenylessigester für sich zu leicht mit Natrium reagiert.[2])

II. Para-Amino-α-alkylzimtsäuren.

p-Amino-α-Methylzimtsäure.

$$p\text{-}NH_2C_6H_4CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOH$$

Die Aminosäuren stellte ich nach Gabriel[3]) durch Reduktion der Nitrosäuren mit Eisenvitriol und Ammoniak dar. 30 g p-Nitro-α-Methylzimtsäure werden in ca. 200 g verdünntem, heissem Ammoniak gelöst und in eine heisse

1) B. 23, 977.
2) Vergl. Volhard: Über Diphenylacetessigester; A. 296, 1.
3) B. 15, 2299.

Lösung gegossen, die 300 g Eisenvitriol auf 750 g Wasser enthält und mit konzentriertem Ammoniak (etwa 200 g) bis zur Übersättigung versetzt ist. Nach einer Digestion von 10 Minuten bei 90—100° saugt man die Flüssigkeit vom Eisenoxydschlamm ab und wäscht mit einer verdünnten, warmen Ammoniaklösung nach. Eine Probe des Filtrates muss auf Zusatz von überschüssiger, verdünnter Salzsäure klar bleiben. Das Filtrat versetzt man, um die Aminosäure zu fällen, mit Eisessig, wobei ein grösserer Überschuss zu vermeiden ist. Der Kristallbrei wird abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Die Mutterlauge schüttelt man mit Essigester aus und erhält nach dem Verdunsten desselben eine zweite Menge Aminosäure, die etwas rötlich gefärbt ist. Die Säure ist leicht löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol. Aus heissem Wasser kristallisiert sie in gelblich-weissen Nadeln, die allmählich gelb-rot werden; Schmelzpunkt 191 bis 192° unter teilweiser Zersetzung.

Äquivalentgewichtsbestimmung:

0,1886 g Substanz, in 20 ccm Alkohol gelöst, verbrauchen 15,2 ccm Barytlösung f = 0,07075 (Indikator: Phenolphtaleïn).

Als Äquivalentgewicht für $C_{10}H_{11}O_2N$

berechnet: 177. gefunden: 175.

Analyse des Silbersalzes:

0,0512 g Silbersalz ergaben nach dem Glühen 0,0194 g Silber.

Für $C_{10}H_{10}O_2NAg$:

berechnet:	gefunden:
38,03% Ag.	37,93% Ag.

p-Amino-α-Äthylzimtsäure.

$$p\text{-}NH_2C_6H_4CH = \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOH$$

Die Säure erhält man ebenfalls durch Reduktion der p-Nitro-α-Äthylzimtsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak.

Sie wird aus heissem Wasser umkristallisiert und bildet weisse Nadeln, die bei 169° unter teilweiser Zersetzung schmelzen.

Äquivalentgewichtsbestimmung:

0,1388 g Substanz, in 20 ccm Alkohol gelöst, verbrauchten 10,4 ccm Barytlösung f = 0,07075.

Als Äquivalentgewicht für $C_{11}H_{13}O_2N$

berechnet: 191. gefunden: 189.

Analyse:

0,2490 g Substanz ergaben 15,6 ccm Stickstoff bei 20° und und 753 mm Druck.

Für $C_{11}H_{13}O_2N$

berechnet: 7,33 % N. gefunden: 7,06 % N.

p-Amino-α-Phenylzimtsäure.

$$p\text{-}NH_2C_6H_4CH = \underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOH$$

Durch Reduktion der p-Nitro-α-Phenylzimtsäure erhält man die Amino-α-Phenylzimtsäure. Sie ist in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol leicht löslich und kristallisiert aus heissem Wasser in schönen, gelben Nadeln; Schmelzpunkt 202° unter Zersetzung.

p-Amino-α-Isopropylzimtsäure.

$$p\text{-}NH_2C_6H_4CH = \underset{\displaystyle CH(CH_3)_2}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOH$$

p-Nitrobenzaldehyd, iso-valeriansaures Natrium, das durch Trocknen bei 130° wasserfrei hergestellt ist, und Isovaleriansäureanhydrid erhitzt man in molekularen Mengen ca. 20 Stunden im Ölbade auf 150°. Man löst das Kondensationsprodukt in Sodalösung und säuert mit Salzsäure an. Die p-Nitro-α-Isopropylzimtsäure fiel als eine klebrige Masse aus, die nicht erstarrte. Ich versuchte durch längeres Erhitzen auf höhere Temperatur eine feste Säure zu erhalten — aber

vergeblich. Auch der Versuch, durch Ausäthern der alkalischen Lösung die überschüssige Isovaleriansäure, die wahrscheinlich den klebrigen Zustand der Nitrosäure bewirkte, zu entfernen, war erfolglos. Ich isolierte daher die Nitro-α-Isopropylzimtsäure nicht, sondern reduzierte die klebrige Masse, die ich durch Ausäthern der angesäuerten Lösung und Abdunsten des Äthers erhalten hatte, mit Eisenvitriol und Ammoniak. Nach längerem Stehen setzte sich am Boden die Amino-α-Isopropylzimtsäure ab. Aus Wasser kristallisiert sie in langen Nadeln; Schmelzpunkt 162—163°. Die Ausbeute ist sehr schlecht.

Para-Amino-α-alkylzimtester.

p-Amino-α-Methylzimtäthylester.

$$p\text{-}NH_2C_6H_4CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} - COOC_2H_5$$

Die Esterifizierung der p-Amino-α-Methylzimtsäure gelang am besten mit absolutem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure. Man kocht 1 Teil Säure (1,6 g), 1 Teil konzentrierte Schwefelsäure (1,6 g) und 5 Teile absoluten Alkohol (8 g) 2 Stunden unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade und giesst dann die Lösung in eine Mischung von konzentrierter Soda- und konzentrierter Natriumacetatlösung. Der Ester schwimmt zuerst in Öltropfen in der Flüssigkeit, wird bei längerem Schütteln fest und kann dann abgesaugt und ausgewaschen werden. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Der Ester ist aus Alkohol + Wasser umzukristallisieren, löst sich leicht in Benzol, Alkohol und Aceton; Schmelzpunkt 53—54°. Zum Kondensieren kann man das Rohprodukt benutzen.

p-Amino-α-Methylzimtmethylester.

$$p\text{-}NH_2C_6H_4CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} - COOCH_3$$

Man kocht 1 Teil p-Amino-α-Methylzimtsäure mit einer Mischung von 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure und

5 Teilen Methylalkohol am Rückflusskühler und schüttelt die Lösung nach einigen Stunden in einer Soda-Natriumacetatlösung. Schmelzpunkt 80°.

p-Amino-α-Methylzimt-n-propylester.

$$p\text{-}NH_2C_6H_4CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$$

Die p-Amino-α-Methylzimtsäure wird durch normalen Propylalkohol und konzentrierte Schwefelsäure in den Ester verwandelt, und dieser mit Sodalösung und Natriumacetat gewaschen. Schmelzpunkt des Rohproduktes 54—56°.

p-Amino-α-Methylzimt-n-butylester.

$$p\text{-}NH_2C_6H_4CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOCH_2CH_2CH_2CH_3$$

1 Teil Aminosäure, 1 Teil konzentrierte Schwefelsäure und 5 Teile normalen Butylalkohol erhitzt man 3 Stunden im Salzbade, bis die Säure in Lösung gegangen ist, schüttelt den gebildeten Ester mit Soda-Natriumacetatlösung und äthert die Flüssigkeit aus. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt der Ester als Öl zurück, das nach einiger Zeit erstarrt; Schmelzpunkt des Rohproduktes 42°.

p-Amino-α-Methylzimt-isoamylester.

$$p\text{-}NH_2CH_4CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle |}{C}}}} - COOCH_2 \cdot CH_2CH(CH_3)_2$$

Der durch Erhitzen von Aminosäure mit Isoamylalkohol und Schwefelsäure gebildete Ester wird in Äther aufgenommen. Die ätherisch-amylalkoholische Lösung wird von der wässrigen im Scheidetrichter getrennt, worauf man sie abdunsten lässt. Der Ester kann aus Petroläther umkristallisiert werden und schmilzt bei 56°.

p-Amino-α-Methylzimt-akt.-Amylester.

$$p\text{-}NH_2C_6H_4CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOCH_2CH\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}$$

Man erhitzt 1 Teil p-Amino-α-Methylzimtsäure, 1 Teil konzentrierte Schwefelsäure und 3 Teile aktiven Amylalkohol im kochenden Salzbade, bis sich eine homogene Lösung gebildet hat, und schüttelt mit einer Soda-Natriumacetatlösung, um überschüssige Säure fortzubringen. Man verdünnt die amylalkoholische Lösung mit Äther und trennt sie von der alkalischen Schicht. Nach dem Verdunsten des Äthers und Alkohols bleibt der Ester zurück, der aus Petroläther schön kristallisiert; Schmelzpunkt 62°.

Analyse:

0,1646 g Substanz ergaben 8,4 ccm Stickstoff bei 19,5° und 760 mm Druck.

Für $C_{15}H_{21}O_2N$

berechnet:	gefunden:
5,67 % N.	5,82 % N.

p-Amino-α-Äthylzimtäthylester.

$$p\text{-}NH_2C_6H_4CH = \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOC_2H_5$$

Man esterifiziert die p-Amino-α-Äthylzimtsäure mit absolutem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure. Durch Schütteln des flüssigen Esters mit Soda-Natriumacetatlösung werden die Öltropfen allmählich fest. Schmelzpunkt 62—63°.

p-Amino-α-Äthylzimt-n-propylester.

$$p\text{-}NH_2C_6H_4CH = \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOC_3H_7$$

Man erhitzt 1 Teil p-Amino-α-Äthylzimtsäure mit 5 Teilen normalen Propylalkohol und 1 Teil konzentrierter

Schwefelsäure. Nach dem Waschen mit Soda-Natriumacetatlösung nimmt man den Ester in Äther auf und erhält nach dem Abdunsten desselben ein Öl, das zum Kondensieren verwandt wurde.

p-Amino-α-Äthylzimt-akt.-amylester.

$$p\text{-}NH_2C_6H_4CH = C(C_2H_5) - COOCH_2CH\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}$$

Die Aminosäure wird mit aktivem Amylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure solange im kochenden Salzbade erhitzt, bis die Säure in Lösung gegangen ist. Nach dem Auswaschen nimmt man den Ester in Äther auf und lässt die ätherisch-amylalkoholische Lösung abdunsten; den Rückstand kristallisiert man aus Petroläther um. Fächerartige Nadeln; Schmelzpunkt 74°.

p-Amino-α-Phenylzimtäthylester.

$$p\text{-}NH_2C_6H_4CH = C(C_6H_5) - COOC_2H_5$$

Aus Amino-α-Phenylzimtsäure, absolutem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure erhalten; Schmelzpunkt 83—85°.

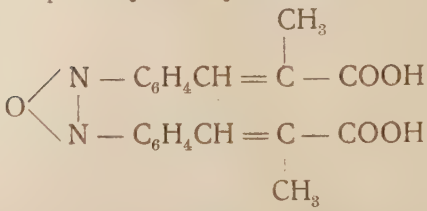
p-Amino-α-Isopropylzimtäthylester.

$$p\text{-}NH_2C_6H_4CH = C(C_3H_7) - COOC_2H_5$$

1 Teil p-Amino-α-Isopropylzimtsäure, 1 Teil konzentrierte Schwefelsäure und 5 Teile absoluten Alkohol kocht man 2 Stunden im Wasserbade. Den Ester schüttelt man mit Soda-Natriumacetatlösung, bis die Öltropfen erstarren. Schmelzpunkt 66°.

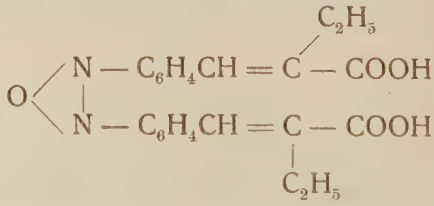
III. Para-Azoxy-α-alkylzimtsäuren.

p-Azoxy-α-Metylzimtsäure.



Die Säure habe ich nach dem Verfahren von Loesner[1]) durch Reduktion der p-Nitro-α-Methylzimtsäure mit Alkaliarsenit dargestellt. 2 Moleküle Nitrosäure (11 g), 1 Molekül arsenige Säure (13,2 g) und 9 Moleküle Ätznatron (22 g) löst man in 165 ccm Wasser und erwärmt allmählich bis auf 70°. Hierbei fällt das Natriumsalz der p-Azoxysäure aus, das durch Wasserzusatz und weiteres Erhitzen in Lösung geht. Durch verdünnte Salpetersäure wird die freie Säure ausgefällt, abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Sie ist ein hellgelb gefärbtes Pulver und schmilzt über 300° unter Zersetzung. 11 g p-Nitrosäure lieferten 9 g Azoxysäure, während man theoretisch 10 g erhalten sollte.

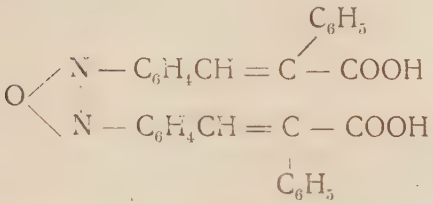
p-Azoxy-α-Äthylzimtsäure.



5 g p-Nitro-α-Äthylzimtsäure, 6 g arsenige Säure, 10 g Ätznatron und 75 ccm Wasser werden langsam auf etwa 70° erhitzt. Bei ca. 30° fällt ein Teil des Natriumsalzes der Azoxyzimtsäure aus, das aber bald wieder in Lösung geht. Die Säure fällt man mit verdünnter Salpetersäure und filtriert den Kristallbrei ab. Die p-Azoxy-α-Äthylzimtsäure ist von hellgelber Farbe und schmilzt bei etwa 250° unter Zersetzung.

1) J. f. pr. Chem. 50 II, 565.

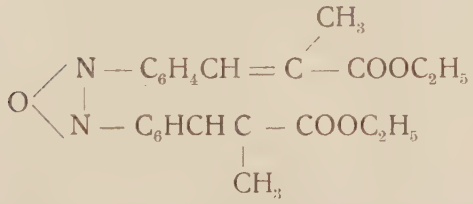
p-Azoxy-α-Phenylzimtsäure.



Die Säure stellt man sich ebenfalls durch Reduktion der p-Nitro-α-Phenylzimtsäure mit arsenigsaurem Alkali dar. Das Natriumsalz, das hierbei bei ungefähr 40° ausfällt, geht bei 50—55° wieder in Lösung, wobei sich die Flüssigkeit dunkel färbt. Die Säure selbst ist von hellgelber Farbe und zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb 300°.

Para-Azoxy-α-alkylzimtester.

p-Azoxy-α-Methylzimtäthylester.



Zur Darstellung des Esters stellte ich mir das Silbersalz der p-Azoxy-α-Methylzimtsäure dar, indem ich die in Natronlauge gelöste und mit Salpetersäure neutralisierte Säure in eine, die berechnete Menge Silbernitrat enthaltende, Lösung filtrierte. Um das lichtempfindliche Salz schnell trocken zu erhalten, saugt man es auf einer Nutsche ab und wäscht mit Alkohol und Äther nach. Zur Überführung in den Ester kocht man das trockene Silbersalz mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodäthyl unter Zusatz der 5—6 fachen Menge Benzol als Verdünnungsmittel 2 Stunden am Rückflusskühler. Hierauf filtriert man vom Jodsilber ab und kocht dieses nochmals mit Benzol aus. Nach dem Verdunsten des Benzols bleibt der Ester zurück, der in Alkohol,

Aceton und anderen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Aus Aceton-Wasser krystallisiert er in orangegelben Blättchen. Schmelzpunkt 110°, 135°, 140°.

Analyse:

0,1342 g Substanz gaben 0,3342 g CO_2 und 0,0770 g H_2O.
0,1865 g Substanz gaben bei 18,5° und 755 mm Druck 10,2 ccm Stickstoff.

Für $C_{21}H_{26}O_5N_2$

berechnet:	gefunden:
C = 68,24 %	67,94 %
H = 6,16 %	6,37 %
N = 6,63 %	6,55 %

Zu demselben Ester kam ich noch auf folgendem Wege: Man stellt sich zunächst durch Kochen von 1 Teil p-Nitro-α-Methylzimtsäure, 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure und 3—5 Teilen abs. Alkohol und Waschen des entstandenen Esters mit Soda-Natriumacetatlösung den p-Nitro-α-Methylzimtäthylester dar. Dieser kristallisiert aus Petroläther in grossen zentimeterlangen Prismen; Schmelzpunkt 75—76°. Bei der Reduktion nach Wohl[1]) geht er in den Azoxyester über. 2 g Ester, 2 g Zinkstaub, 0,4 g Chlorammonium, 20 ccm Benzol und 32 ccm Wasser werden 4 Stunden lang im Schüttelapparat geschüttelt. Man filtriert vom Zinkstaub ab, trennt die Benzolschicht vom Wasser und lässt das Benzol abdunsten. Den zurückbleibenden Ester kristallisiert manaus Aceton + Wasser um. Er bildetgelbe Blättchen. Das Produkt sollte identisch sein mit dem aus dem Silbersalz erhaltenen Ester, doch ergaben sich Abweichungen in den Schmelzpunkten: nach einmaligem Umkristallisieren 109°, 129°.

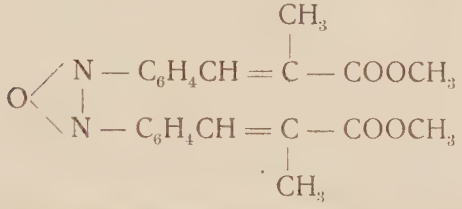
Der p-Azoxy-α-Methylzimtäthylester ist enantiotrop kristallinisch-flüssig; er besitzt 2, vielleicht auch 3 kr. fl. Phasen. Beim Aufschmelzen entsteht eine pseudoisotrope, kristallinische Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen in Stäbchen umlagert. Nach den Stäbchen folgt in der Hitze

1) B. 27, 1432 und 1815.

noch eine pseudoisotrope Flüssigkeit, die klar ist und im konvergenten, polarisierten Lichte ein Achsenbild gibt. Ausserdem sind mindestens 3 kristallinisch-feste Phasen vorhanden.

In gleicher Weise, nämlich durch Reduktion der p-Nitro-α-alkylzimtalkylester, die durch Esterifizierung der Nitrosäuren mit konzentrierter Schwefelsäure und dem betreffenden Alkohol erhalten wurden, stellte ich eine Reihe von Azoxyestern dar; sie sollen im folgenden aufgeführt werden:

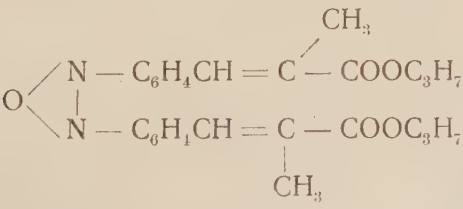
p-Azoxy-α-Methylzimtmethylester.



Der Nitro-α-Methylzimtmethylester kristallisiert aus Petroläther in schönen Prismen; Schmelzpunkt 115°. Der Azoxyester selbst bildet aus Aceton-Wasser kleine, hakenförmige gelbe Nadeln; Schmelzpunkt 142—143°.

Beim Aufschmelzen kann man an isolierten Tropfen und am Rande des Deckglases eine sehr vergängliche, enantiotrope, pseudoisotrope Phase beobachten. Beim Abkühlen wächst sehr schnell in die pseudoisotrope Phase eine gelbe feste Phase, die in der Wärme von einer zweiten festen weissen Modifikation verzehrt wird.

p-Azoxy-α-Methylzimt-n-propylester[1])



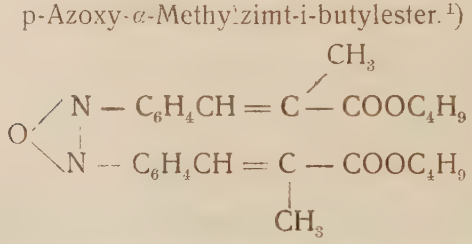
1) Siehe Seite 30.

Der p-Nitro-α-Methylzimt-n-popylester bildet aus Äther umkristallisiert Blättchen und schmilzt bei 46°. Der p-Azoxy-α-Methylzimt-n-propylester kristallisiert aus Aceton-Wasser in orangegelben Blättchen. Schmelzpunkt 70°, 112°, 118—119°.

Der Ester besitzt 2 enantiotrop kristallinisch-flüssige Phasen. Beim Aufschmelzen erscheint erst eine stäbchenförmige, dann eine pseudoisotrope Phase. Beim Abkühlen der amorphen Schmelze findet der umgekehrte Prozess statt.

ám fl. $\rightleftarrows$ kr. fl. I (ps) $\rightleftarrows$ kr. fl. II. (Stäbchen) $\rightleftarrows$ kr. fest.

p-Azoxy-α-Methylzimt-i-butylester.[1])



Der entsprechende Nitroester bildet schöne Prismen und schmilzt bei 43°. Der Azoxy-α-Methylzimt-i-butylester kristallisiert aus Aceton-Wasser in kleinen gelben Nadeln. Schmelzpunkt 86°, 110°, 125,5°.

Der Ester bildet 2 enantiotrope Phasen. Beim Aufschmelzen tritt zuerst eine stäbchenförmige, dann eine pseudoisotrope Phase auf. Die amorphe Schmelze lässt beim Abkühlen die schlierenförmige, pseudoisotrope Phase erscheinen, die verdrängt wird von einer zweiten Phase, die Stäbchen bildet und das Bestreben besitzt, die Form der kristallinisch festen Phase anzunehmen.

Analyse:

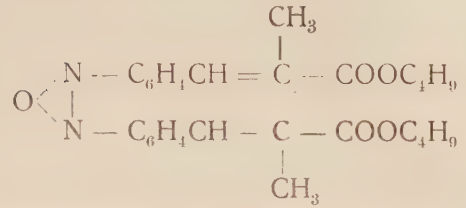
0,1894 g Substanz ergaben 9,6 ccm Stickstoff bei 18° und 763 mm.

Für $C_{28}H_{34}O_5N_2$

berechnet:	gefunden:
5,85% N.	5,84% N.

1) Siehe Seite 32.

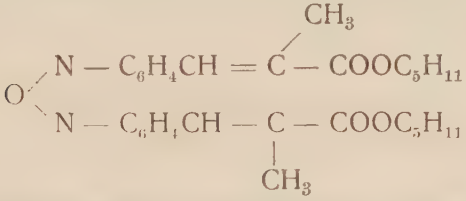
p-Azoxy-α-Methylzimt-n-butylester.[1])



Der Nitro-α-Methylzimt-n-butylester ist in allen Lösungsmitteln so leicht löslich, dass man ihn schlecht umkristallisieren kann; Schmelzpunkt des Rohproduktes 34—35°. Der entsprechende Azoxyester bildet aus Aceton-Wasser umkristallisiert orangegelbe Kristalle, die auch äusserst leicht löslich sind; Schmelzpunkte 60°, 98—99°.

Ausser einer enantiotrop kristallinisch-flüssigen Phase, die Stäbchen bildet, besitzt der Ester 2 feste Phasen.

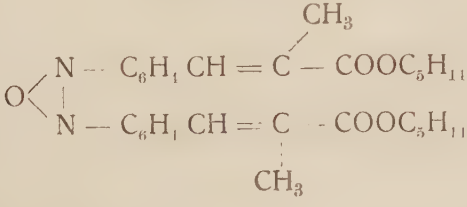
p-Azoxy-α-Methylzimt-i-amylester.[2])



Der Nitro-α-Methylzimt-i-amylester schmilzt bei 36°; der Azoxy-α-Methylzimt-i-amylester, der aus Aceton-Wasser in orangegelben Blättchen kristallisiert, bei 83—84°.

Eine kristallinisch-flüssige Phase konnte auch bei Unterkühlung nicht beobachtet werden.

p-Azoxy-α-Metylzimt-akt.-amylester.



1) Siehe Seite 31.
2) Siehe Seite 32.

Der Nitroester ist nicht fest, sondern als Öl erhalten worden. Der p-Azoxyester kristallisiert aus Aceton-Wasser in hellgelben Blättchen und schmilzt bei 90°.

Analyse:

0,1594 g Substanz ergaben 0,4152 g CO_2 und 0,1108 g Wasser

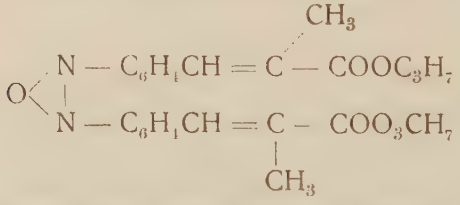
Für $C_{30}H_{38}O_5N_2$

berechnet:	gefunden:
71,14% C.	71,03%.
7,51% H.	7,72%.

Beim Abkühlen der amorphen Schmelze konnte man oft durch kräftige Kühlung eine stark schillernde kristallinisch-flüssige Phase wahrnehmen; während meistens allerdings sogleich die feste Phase erschien.

Darstellung verschiedener Azoxy-α-Methylzimtalkylester mittels des Silbersalzes der p-Azoxy-α-Methylzimtsäure und des entsprechenden Jodalkyls mit Benzol als Verdünnungsmittel.[1])

p-Azoxy-α-Methylzimt-n-propylester.[2])

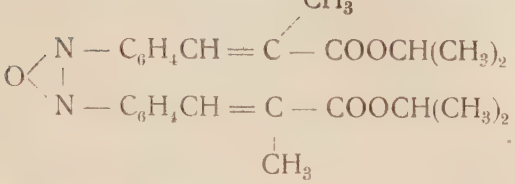


Aus Aceton-Wasser kristallisiert der Ester in goldgelben, glänzenden Blättchen; Schmelzpunkt 70°, 125°, 128°.

Der Ester besitzt 2 enantiotrop kristallinisch-flüssige Phasen, die sehr schnell hintereinander erscheinen. Kristallinisch-flüssig I ist pseudoisotrop, teils Stäbchen; kristallinisch-flüssig II ist pseudoisotrop. Beide Phasen sind klar und geben im konvergenten, polarisierten Lichte ein Achsenbild, besonders schön kristallinisch-flüssig II. Ausserdem sind 2 feste Phasen vorhanden,

1) Siehe p-Azoxy-α-Methylzimtäthylester Seite 25.
2) Siehe Seite 27.

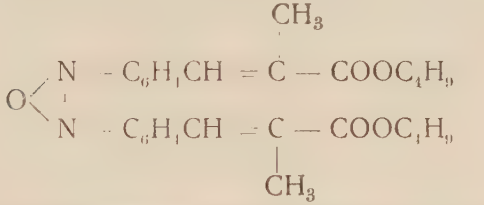
p-Azoxy-α-Methylzimt-iso-propylester.



Diesen Ester stellt man aus dem Silbersalz und Isopropyljodid ohne Verdünnungsmittel durch Erhitzen im Wasserbade dar. Dem Reaktionsprodukt entzieht man den Ester durch mehrmaliges Auskochen mit Benzol. Er kristallisiert aus Aceton-Wasser in gelblichen Blättchen und schmilzt bei 93°.

Eine kristallinisch-flüssige Phase wurde nicht beobachtet.

p-Azoxy-α-Methylzimt-n-butylester.[1])



Aus Aceton-Wasser hellgelbe Blättchen. Schmelzpunkt 60°, 100°.

Analyse:

0,1888 g Substanz ergaben 9,3 ccm Stickstoff bei 21° und 762 mm.

Für $C_{28}H_{34}O_5N_2$

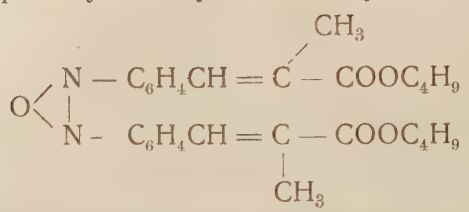
berechnet:	gefunden:
5,85% N.	5,59% N.

Der Ester bildet 1 vielleicht 2 enantiotrop kristallinisch-flüssige Phasen. Beim Aufschmelzen findet Umlagerung der einen festen Phase in die andere statt, oder es entsteht ein kristallinisches Harz, das so zähflüssig ist, dass man es nicht von einer festen Phase unterscheiden kann. Sodann erscheint eine pseudoisotrope Phase, die teilweise Stäbchen

1) Siehe Seite 29.

bildet. Beim Abkühlen erscheint kristallinisch-flüssig I vorübergehend in Stäbchen, die aber sofort verschwinden, indem die ganze Phase pseudoisotrop wird, dann das kristallinische Harz oder die erste feste Phase. Die pseudoisotrope Phase gibt ein Achsenbild.

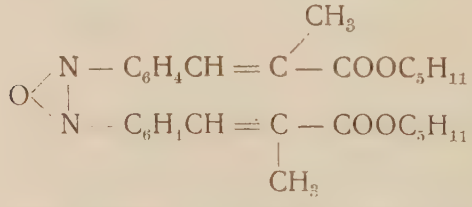
p-Azoxy-α-Methylzimt-iso-butylester.[1])



Der Ester kristallisiert aus Aceton-Wasser in kleinen gelben Nadeln. Der erste Schmelzpunkt ist 85°; die anderen liessen sich nicht genau feststellen.

Kristallinisch flüssig I ist pseudoisotrop, lagert sich aber sofort in kleine Stäbchen um; kristallinisch-flüssig II bildet flüssige Stäbchen Beide Phasen sind enantiotrop kristallinisch-flüssig.

p-Azoxy-α-Methylzimt-iso-amylester.[2])



Aus Aceton-Wasser goldgelbe, glänzende Blättchen; Schmelzpunkt 86°.

Analyse:

0,1590 g Substanz ergaben 0,4138 g CO_2 und 0,1108 g H_2O.

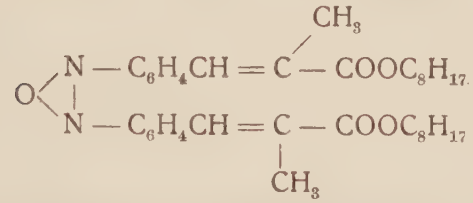
Für $C_{30}H_{38}O_5N_2$

berechnet:	gefunden:
71,14 % C.	70,98 % C.
7,51 % H.	7,74 % H.

1) Siehe Seite 28.
2) Siehe Seite 29.

1 monotrope, pseudoisotrope, kristallinisch-flüssige Phase, die ein Achsenbild gibt. Die feste Phase erscheint sehr schnell; manchmal wird der Ester fest, ohne vorher kristallinisch-flüssig zu werden.

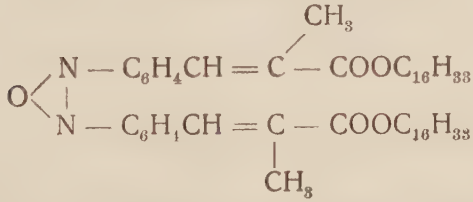
p-Azoxy-α-Methylzimt-n-octylester.



Aus Aceton-Wasser orangegelbe Blättchen; Übergangspunkte: 41°, 62°, 84 – 85°.

2 enantiotrope, kristallinische Flüssigkeiten. Kristallinisch-flüssig I erscheint vorübergehend in kleinen Stäbchen, die allerdings sofort verschwinden, indem die ganze Phase pseudoisotrop wird. Kristallinisch-flüssig II bildet Stäbchen, die sehr zähflüssig sind und das Bestreben haben, die Struktur der festen Form anzunehmen. Die pseudoisotrope Phase gibt ein sehr klares Achsenbild, und sie wird durch Hin- und Herbewegen des Deckglases vollständig klar und hell durchsichtig.

p-Azoxy-α-Methylzimt-n-cetylester.



Aus Aceton kristallisiert der Ester in ziemlich schwer löslichen, hellgelben Nadeln; Schmelzpunkte 76—77° und 84°.

Analyse:

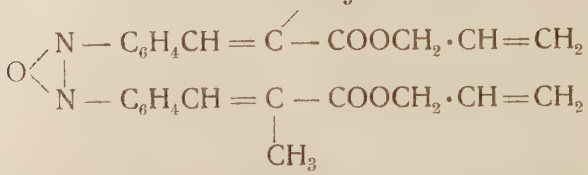
0,1726 g Substanz ergaben 0,4834 g CO_2 und 0,1606 g H_2O.

Für $C_{52}H_{82}O_5N_2$.

berechnet:	gefunden:
76,65 % C	76,38 % C
10,08 % H.	10,33 % H.

1 enantiotrope Phase, die zuerst in Stäbchen erscheint, dann aber schnell pseudoisotrop wird.

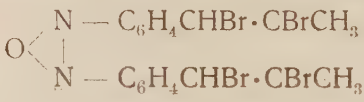
p-Azoxy-α-Methylzimtallylester.



Aus Aceton-Wasser hellgelbe Kristalle, die sich wahrscheinlich im Zustande eines kristallinischen Harzes befinden. Schmelzpunkte 75°, 115°.

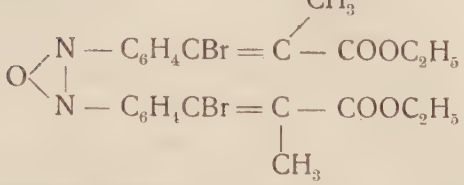
1 enantiotrope, kristallinisch-flüssige Phase; eventuell noch eine zweite kristallinische Flüssigkeit, ein kristallinisches Harz, welches so zähflüssig, wachsartig ist, dass man es nicht von fest unterscheiden kann. Der Ester kristallisiert wahrscheinlich aus Aceton-Wasser, wie auch aus Eisessig, als kristallinisches Harz aus, da eine eigentliche feste Phase nicht beobachtet wurde.

Tetrabromid des Azoxy-α-Methylzimtäthylesters.



Der Azoxy-α-Methylzimtsäureäthylester addiert 4 Atome Brom. Zur Darstellung des Tetrabromides löst man ihn in Chloroform und lässt eine Lösung von Chloroform, die die berechnete Menge Brom enthält, zufliessen. Man giesst die Mischung in eine Schale, lässt sie einen Tag stehen und lässt schliesslich das Chloroform im Vakuumexsikkator abdunsten. Den Rückstand kristallisiert man aus Aceton-Wasser um und erhält so das Tetrabromid in gelben Kristallen; Schmelzpunkt nach nochmaligem Umkristallisieren 114—115°; nicht kristallinisch-flüssig.

p-Azoxy-α-Methylzimtbromester.



Zur Bromwasserstoffabspaltung aus dem Tetrabromid benutzte man Kaliumacetat in alkoholischer Lösung. Man kocht das Tetrabromid des Azoxy-α-Methylzimtesters mit überschüssigem, geschmolzenem Kaliumacetat in absolutem Alkohol ca. 8 Stunden am Rückflusskühler und lässt hierauf den Alkohol verdunsten. Die klebrige Masse, die zurückbleibt, wird mit Sodalösung und Wasser gewaschen und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers kristallisiert man den Rückstand aus Alkohol um und erhält gelblich-rot gefärbte Nadeln; Schmelzpunkte: 109—110°, 132°, 138°.

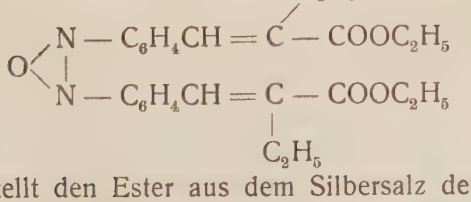
Der Bromester besitzt 2, vielleicht auch 3 kristallinisch-flüssige Phasen, die enantiotrop sind. Beim Aufschmelzen findet eine Umwandlung der kristallinisch-festen Phase in eine zweite feste Phase statt; sodann erscheint eine kristallinische Flüssigkeit, die teils Stäbchen bildet, teils pseudoisotrop ist. Sie besitzt das Bestreben, die Struktur der kristallinisch festen Phase anzunehmen und sich in flüssige Stäbchen umzuwandeln. Vielleicht sind es auch 2 kristallinische Flüssigkeiten, wovon die eine nur Stäbchen bildet, die andere teilweise pseudoisotrop ist.

kr. fest I.

kr. fest II ⇄ kr. fl. III (?) ⇄ kr. fl II, teilweise Stäbchen,
Stäbchen teilweise ps.

⇄ kr. fl I. ⇄ am. fl.
ps.

p-Azoxy-α-Äthylzimtäthylester.



Man stellt den Ester aus dem Silbersalz der Azoxy-α-Äthylzimtsäure und Jodäthyl dar. Er kristallisiert aus

Aceton-Wasser in orangefarbigen Nadeln; Schmelzpunkt 85°; nicht kristallinisch-flüssig.

Auch durch Reduktion des p-Nitro-α-Äthylzimtäthylesters (Schmelzp. 53°) mit Ferrosulfat und Ammoniak kann man den Ester erhalten, der aus Aceton-Wasser ebenfalls in orangegelben Nadeln kristallisiert und bei 84—85° schmilzt. Eine kristallinisch-flüssige Phase konnte auch hier nicht beobachtet werden.

Analyse:

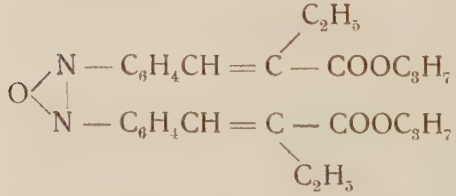
0,1395 g Substanz ergaben 0,3552 g CO_2 und 0,0862 g H_2O.

0,1963 g Substanz lieferten 11,4 ccm Stickstoff bei 20,5° und 760 mm Druck.

Für $C_{26}H_{30}O_5N_2$

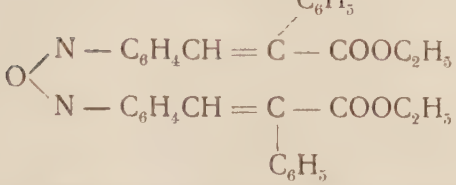
berechnet:	gefunden:
C: 69,33 %	69,44 %
H: 6,66 %	6,83 %
N: 6,22 %	6,56 %.

p-Azoxy-α-Äthylzimtpropylester.



Den p-Nitro-α-Äthylzimtpropylester, der aus normalem Propylalkohol in langen, faserigen Nadeln kristallisiert und bei 55° schmilzt, reduziert man nach Wohl. Der entstandene Azoxyester bildet aus Aceton-Wasser rötlich gefärbte Nadeln. Der Ester gab mit Eisessig und konzentrierter Salzsäure eine Rotfärbung, war daher stark durch Azoester verunreinigt, von dem man ihn nicht trennen kann. Schmelzpunkt 113—114°. Eine kristallinisch-flüssige Phase wurde nicht wahrgenommen.

p-Azoxy-α-Phenylzimtäthylester.



Aus dem Silbersalz der p-Azoxy-α-Phenylzimtsäure und Jodäthyl erhält man den p-Azoxy-α-Phenylzimtäthylester. Er wird aus Aceton-Wasser umkristallisiert und bildet Nadeln von orangegelber Farbe. Schmelzpunkt 154°; nicht kristallinisch-flüssig.

Analyse:

0,1473 g Substanz ergaben 0,4042 g CO_2 und 0,0741 g H_2O.

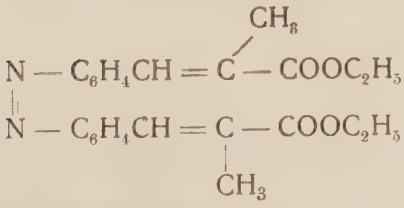
0,2357 g Substanz lieferten 10,5 ccm Stickstoff bei 22° und 762 mm.

Für $C_{34}H_{30}O_5N_2$

berechnet:	gefunden:
C: 74,72 %	74,77 %
H: 5,49 %	5,58 %
N: 5,13 %	5,03 %.

IV. Para-Azo-α-alkylzimtester.

p-Azo-α-Methylzimtäthylester.



Diesen Körper erhält man nach Vorländer[1]) durch Diazotierung des p-Amino-α-Methylzimtäthylesters und

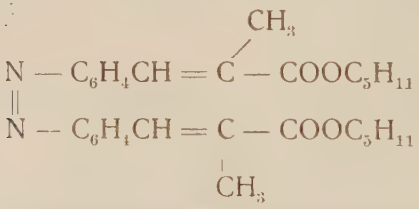
1) A. 320, 122 u. ff.

Behandlung der Diazolösung mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung. Das erhaltene zähe, braune Produkt löst man in Äther und kristallisiert nach dem Verdunsten desselben mehrmals aus Weingeist um. Zu demselben Ester gelangt man auch auf dem folgenden Wege: Durch Diazotierung von p-Amino-αMethylzimtsäure und Behandeln mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung erhielt ich die Azo-α-Methylzimtsäure. Diese konnte ich mit Hilfe des Silbersalzes und Jodäthyl in den Ester überführen. Schmelzpunkt 112°.

Durch Verseifung einer Probe des Esters erhielt ich die Azo-α-Methylzimtsäure als amorphes rot-gelbes Pulver, das oberhalb 250° unter Zersetzung schmolz.

Der Ester besitzt 2 feste Phasen. Nur an unterkühlten Tropfen konnte man eine monotrop kristallinisch-flüssige Phase, die kleine Stäbchen bildet, beobachten.

p-Azo-α-Methylzimt-akt-amylester.



p-Amino-α-Methylzimt-akt-amylester diazotiert man und behandelt die Lösung mit einer ammoniakalischen Kupferoxydullösung. Die ausgeschiedene braune, zähe Masse löst man in Äther und erhält nach dem Verdunsten desselben ein klebriges, harziges Produkt, das nicht kristallisiert erhalten werden konnte, sondern sich im Zustande eines kristallinischen Harzes befand. Erhitzt man dieses Harz, wobei teilweise Zersetzung stattfand, und lässt die amorphe Schmelze abkühlen, so kann man deutlich mit Hilfe des Mikroskops eine kristallinisch-flüssige Phase beobachten.

Benzoylazophenol-α-Methylzimt-akt-amylester.

$$C_6H_5COOC_6H_4N = N - C_6H_4CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOC_5H_{11}$$

Ich stellte mir aus Salzsäure, p-Amino-α-Methylzimt-akt-amylester und Natriumnitrit eine Diazolösung her, kühlte dieselbe stark ab und brachte die berechnete Menge Phenol — in Alkali gelöst — langsam unter Kühlung hinzu. Nach beendeter Reaktion muss die Lösung noch alkalisch sein. Beim Ansäuern mit Essigsäure fiel das Phenolderivat aus, das aber so klebrig und harzig war, dass es nicht umkristallisiert werden konnte. Ich löste deshalb wieder in Alkali und schüttelte in der Kälte mit Benzoylchlorid. Nach einiger Zeit kam der benzoylierte Körper heraus, der abfiltriert, erst mit Alkali zur Entfernung von etwa noch vorhandenem Benzoylchlorid und dann mit Wasser gewaschen wurde. Der Körper ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich. Ich kristallisierte ihn aus Petroläther unter Zusatz von Tierkohle um; Schmelzpunkte 88°, 120°.

Der Ester besitzt 2 kristallinisch-flüssige Phasen, eine enantiotrope, pseudoisotrope und eine monotrope. Beim Abkühlen erscheint erst die monotrope, dunkle Phase, dann sehr schnell die pseudoisotrope, die auf Druck stark aufleuchtet und aufblitzt.

Ausserdem weist der Ester 2 feste Phasen auf, eine nadelformige Modifikation, die von der zweiten festen, fächerartigen Form verzehrt wird.

V. Arylidenamino-α-alkylzimtsäuren.

Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäure.

$$C_2H_5OC_6H_4CH = N - C_6H_4CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOH$$

Man kondensiert p-Äthoxybenzaldehyd und p-Amino-α-Methylzimtsäure in molekularen Mengen in Benzollösung,

indem man sie 2 Stunden im kochenden Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Verdunsten des Benzols kristallisiert man den Rückstand aus Eisessig-Wasser um und erhält die Säure in Blättchen; Schmelzpunkte 200°, 263°.

Die Säure bildet eine enantiotrope, pseudoisotrope Phase und zersetzt sich beim Erhitzen.

Anisalamino-α-Methylzimtsäure.

$$CH_3OC_6H_4CH = N - C_6H_4CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOH$$

1 g Anisaldehyd (1 Mol) und 1,3 g Amino-α-Methylzimtsäure (1 Mol) bringt man in Benzollösung zusammen und erhitzt 2 Stunden unter Rückfluss im Wasserbade. Das Produkt, das nach dem Verdunsten des Benzols zurückbleibt, kristallisiert aus Eisessig-Wasser in gelblichen Nadeln; Schmelzpunkte 180°, 265°.

Die Anisalamino-α-Methylzimtsäure weist eine enantiotrope, pseudoisotrope Phase auf und ist beim Erhitzen zersetzlich.

Arylidenamino-α-alkylzimtester.

p-Anisalamino-α-Methylzimtäthylester.

$$CH_3OC_6H_4CH = N - C_6H_4CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOC_2H_5$$

Man erhitzt eine Mischung von 1,5 g p-Amino-α-Methylzimtäthylester und 1 g Anisaldehyd ca. 3 Stunden im kochenden Wasserbade und kristallisiert das Kondensationsprodukt aus Weingeist um. Der Ester bildet gelbliche Blättchen und schmilzt bei 89—90° zu einer trüben kristallinischen Flüssigkeit, die sich bei 93° klärt.

Eine enantiotrope, pseudoisotrope, kristallinisch-flüssige Phase und 2 feste Phasen.

p-Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtäthylester.

$$C_2H_5OC_6H_4CH = N - C_6H_4CH = C - COOC_2H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

1 g p-Äthoxybenzaldehyd (1 Mol) und 1,4 g p-Amino-α-Methylzimtäthylester (1 Mol) werden im kochenden Wasserbade kondensiert. Das Rohprodukt kristallisiert aus Weingeist in gelben Blättchen; Übergangspunkte 76°, 94—95°, 124°.

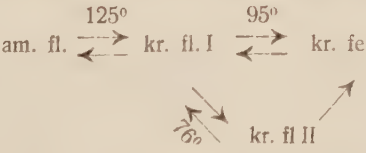
Analyse:

0,1381 g Substanz ergaben 0,3793 g CO_2 und 0,0888 g H_2O.
0,1862 g Substanz lieferten 7,2 ccm Stickstoff bei 8° und 752 mm.

Für $C_{21}H_{23}O_3N$

berechnet:	gefunden:
C: 74,77%	74,84%
H: 6,82%	7,14%
N: 4,16%	4,56%.

Der Ester gibt eine enantiotrope und eine monotrope Phase, die beide pseudoisotrop sind. Kristallinisch-flüssig I ist trübe, dünnflüssig und tropfenförmig, während kristallinisch-flüssig II wie Wasser klar und zähflüssig ist. Kristallinisch-flüssig II ist gegen kristallinisch-fest monotrop.



Ausserdem besitzt die feste Phase zwei Modifikationen: prismatische Tafeln und strahlenförmige Kristalle, die in der Wärme von den Tafeln aufgezehrt werden.

Eine Probe des Esters wurde auf Quecksilber, welches sich in einem kleinen Deckel eines Porzellantigels befand, geschmolzen. Beim Abkühlen erschien erst die trübe kristallinisch-flüssige Phase, darauf die hell durchsichtige, und zwar war sie mit und ohne Deckglas klar. Auch auf Platinblech entsteht die klare kristallinische Flüssigkeit. Das Zustandekommen der durchsichtigen Phase ist daher von der substantiellen Beschaffenheit der Unterlage unabhängig.

p-Phenylbenzalamino-α-Methylzimtäthylester.

$$C_6H_5C_6H_4CH = N - C_6H_4CH = C - COOC_2H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

Diesen Ester erhält man durch Zusammenschmelzen von 1 g Phenylbenzaldehyd (1 Mol.) und 1,1 g p-Amino-α-Methylzimtäthylester (1 Mol.) im kochenden Wasserbade. Das Kondensationsprodukt kristallisiert aus Alkohol in gelblichen Nadeln; Schmelzpunkte: 120 – 121°, 148°, 174,5°.

3 pseudoisotrope, kristallinisch-flüssige Phasen, die alle enantiotrop sind.

am. fl. ⇄ kr. fl. I ⇄ kr. fl. II ⇄ kr. fl. III ⇄ kr. fest.

p-Nitrobenzalamino-α-Methylzimtäthylester.

$$NO_2C_6H_4CH = N - C_6H_4CH = C - COOC_2H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

Durch Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd (1 Mol.) und p-Amino-α-Methylzimtäthylester (1 Mol.) erhalten. Aus Weingeist goldgelbe schöne Blättchen; Schmelzpunkt 145 bis 146°; nicht krystallinisch-flüssig.

p-Anisalamino-α-Methylzimtmethylester.

$$CH_3OC_6H_4CH = N - C_6H_4CH = C - COOCH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

In gleicher Weise wie beim Äthylester kondensiert man Anisaldehyd und Amino-α-Methylzimtmethylester in molekularen Mengen 2 Stunden im Wasserbade. Beim Umkristallisieren des Rohproduktes aus Methylalkohol erhält man gelbliche Blättchen; Schmelzpunkt 133°.

Bei guter Unterkühlung erscheint eine pseudoisotrope, kristallinisch-flüssige Phase, die monotrop ist.

p-Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtmethylester.

$$C_2H_5OC_6H_4CH = N - C_6H_4CH = C(CH_3) - COOCH_3$$

Man erhitzt 1 g Äthoxybenzaldehyd (1 Mol.) und 1,3 g Amino-α-Methylzimtmethylester 2 Stunden im Wasserbade und kristallisiert das Produkt aus Methylalkohol um. Es bildet Nadeln und schmilzt bei 105° zu einer trüben Flüssigkeit, die sich bei 147° klärt.

1 enantiotrope, pseudoisotrope Phase; und 2 feste Phasen, eine tafelförmige Form, die — besonders schnell in der Wärme — von einer strahlenförmigen verzehrt wird.

p-Anisalamino-α-Methylzimt-n-propylester.

$$CH_3OC_6H_4CH = N - C_6H_4CH = C(CH_3) - COOC_3H_7$$

Man erhitzt 1 g Anisaldehyd und 1,6 g Amino-α-Methylzimt-n-propylester 3 Stunden im Wasserbade und kristallisiert das Rohprodukt aus normalem Propylalkohol um. Der Ester schmilzt bei 50—51° trüb und klärt sich bei 84,5°.

1 enantiotrope, pseudoisotrope, kristallinisch-flüssige Phase.

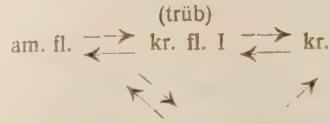
p-Äthoxybenzalamino-α-Methylzimt-n-propylester.

$$C_2H_5OC_6H_4CH = N - C_6H_4CH = C(CH_3) - COOC_3H_7$$

1 g Äthoxybenzaldehyd (1 Mol.) und 1,4 g Amino-α-Methylzimt-n-propylester (1 Mol.) kondensiert man 3 Stunden im kochenden Wasserbade. Aus normalem Propylalkohol kristallisiert der Ester in gelblichen Blättchen, Schmelzpunkte 88° und 121°.

Der Ester zeigt 2 pseudoisotrope Phasen, von denen eine enantiotrop und die andere monotrop kristallinisch-flüssig ist. Kristallinisch-flüssig I

ist trübe und dünnflüssig, kristallinisch-flüssig II ist monotrop, zähflüssig und helldurchsichtig.



p-Anisalamino-α-Methylzimt-n-butylester.

$$CH_3OC_6H_4CH = N - C_6H_4CH = C - COOC_4H_9$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

1 Mol. Anisaldehyd und 1 Mol Amino-α-Methylzimt-n-butylester schmilzt man im Wasserbade zusammen. Das Kondensationsprodukt wird erst nach mehreren Tagen fest. Zur Reinigung presst man den Ester auf Ton ab und wäscht mit etwas Petroläther. Der Ester ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich. Er schmilzt bei 58° zu einer klaren Flüssigkeit, die sich beim Abkühlen bei 40° trübt.

Eine monotrope, pseudoisotrope, kristallinische Flüssigkeit, die äusserst klar und hell durchsichtig ist.

p-Äthoxybenzalamino-α-Methylzimt-n-butylester.

$$C_2H_5OC_6H_4CH = N - C_6H_4CH = C - COOC_4H_9$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

Diesen Ester erhält man durch Kondensation von 1 g Äthoxybenzaldehyd und 1,6 g Amino-α-Methylzimt-n-butylester. Er lässt sich aus Petrolaether umkristallisieren und schmilzt bei 55°, 65° und 82°.

Analyse:

0,2140 g Substanz gaben 7,6 ccm Stickstoff bei 19° und 763 mm.

Für $C_{23}H_{27}O_3N$

berechnet:	gefunden:
3,83% N	4,08% N.

Zwei (oder 3) kristallinisch-flüssige Phasen, die pseudoisotrop und enantiotrop sind. Beim Abkühlen der amorphen Schmelze erscheint eine klare pseudoisotrope Phase, die bei weiterer Kühlung dunkel wird, wobei nur noch die kleinen Luftblaschen, die sich beim Schmelzen der Substanz gebildet haben, hell umrandert sind. Dieser Übergang ist unscharf und es liess sich nicht mit Sicherheit feststellen, ob diese Erscheinung durch Änderung innerhalb des Gebietes einer Flüssigkeit oder durch eine zweite kristallinisch-flüssige Phase verursacht wird. Die letztere Phase ist ebenfalls pseudoisotrop, bildet aber an einigen Stellen kleine Stäbchen.

p-Phenylbenzalamino-α-Methylzimt-n-butylester.

$$C_6H_5 - C_6H_4CH = N - C_6H_4CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOC_4H_9$$

Man kondensiert 1 g Phenylbenzaldehyd (1 Mol.) mit 1,3 g Amino-α-Methylzimt-n-butylester (1 Mol.) und kristallisiert das Produkt aus Petroläther um. Schmelzpunkte 100°, 136°, 148°.

Drei kristallinisch-flüssige Phasen, von denen 2 enantiotrop, die andere monotrop kristallinisch-flüssig ist. Kristallinisch-flüssig I ist pseudoisotrop, kristallinisch-flüssig II und III bilden Stäbchen.

p-Anisalamino-α-Methylzimt-iso-amylester.

$$CH_3OC_6H_4CH - N - C_6H_4CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOC_5H_{11}$$

Der Ester wird erhalten durch Kondensation von 1 Mol. Anisaldehyd mit 1 Mol Amino-α-Methylzimt-isoamylester. Das Produkt wurde schlecht fest und deshalb durch Pressen auf Ton von Mutterlauge befreit. Aus Petroläther kristallisiert der Ester in hellgelben Nadeln; Schmelzpunkt 46—47°. Beim Abkühlen der klaren Flüssigkeit tritt bei 35° Trübung ein.

Der Ester besitzt 1 monotrope, kristallinisch-flüssige Phase.

p-Äthoxybenzalamino-α-Methylzimt-iso-amylester.

$$C_2H_5OC_6H_4CH = N - C_6H_4CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOC_5H_{11}$$

Man erhitzt 1 Mol Äthoxybenzaldehyd und 1 Mol Amino-α-Methylzimtisoamylester 2 Stunden im Wasserbade und kristallisiert das Kondensationsprodukt aus Isoamylalkohol um. Gelbe Nadeln; Schmelzpunkte 83°, 90°.

Der Ester bildet nur eine enantiotrope Phase und diese hat die Eigenschaft, teils klar und pseudoisotrop, teils trüb und stäbchenförmig aufzutreten, doch so, dass nach dem Aufschmelzen und Abkühlen die pseudoisotropen Teile an denselben Stellen wiedererscheinen; auch haben beide Teile denselben Schmelzpunkt. Die in dünnen Nadeln kristallisierende feste Phase wächst gleichartig in die pseudoisotropen und in die stäbchenförmigen Teile der Schmelze hinein.

p-Anisalamino-α-Methylzimt-akt-amylester.

$$CH_3OC_6H_4CH = N - C_6H_4CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOC_5H_{11}$$

1 g Anisaldehyd (1 Mol.) und 1,8 g Amino-α-Methylzimt-akt-amylester (1 Mol.) kondensiert man 2 Stunden im Wasserbade. Das Reaktionsprodukt wurde nach längerer Zeit im Vakuumexsikkator fest und konnte aus Petroläther umkristallisiert werden. Der Ester bildet gelbliche Nadeln, die sich zu sternförmigen Gebilden zusammenformen. Schmelzpunkt 60—62°.

Analyse:

0,1353 g Substanz ergaben 0,3738 g CO_2 und 0,0942 g H_2O.
0,1688 g Substanz lieferten 6,0 ccm Stickstoff bei 24° und 762 mm.

Für $C_{23}H_{27}O_3N$

berechnet:	gefunden:
C: 75,61%	75,35%
H: 7,39%	7,73%
N: 3,83%	3,97%

Der Ester bildet zwei kristallinisch-flüssige Phasen, davon ist eine enantiotrop, die andere monotrop. Kristallinisch-flüssig I ist blau schillernd, kristallinisch-flüssig II milchig. Beim Berühren werden beide klar und sind stark zirkularpolarisierend. Beim Druck blitzen beide Phasen auf und schillern beim Verreiben zu dünnen Schichten in allen Farben vornehmlich blauviolett und rot. Während die Drehung der Polarisationsebene der kristallinisch-flüssigen Phasen sehr gross ist (etwa zwei- bis dreihundertmal so gross als die des Quarzes), habe ich festgestellt, dass die Lösung des Esters in Benzol optisch indifferent und nur schwach rechtsdrehend ist. Eine Lösung von 0,2442 g Anisalamino-α-Methylzimtakt-amylester in 15 ccm reinem Benzol bewirkte eine Rechtsdrehung von etwa 0,12°.

Mit Hilfe des Pyknometers wurde das spezifische Gewicht des Esters im geschmolzenen, unterkühlten Zustande zu 1,132 gefunden.

p-Äthoxybenzalamino-α-Methylzimt-akt-amylester.

$$C_2H_5OC_6H_4CH = N - C_6H_4CH = C(CH_3) - COOC_5H_{11}$$

Man erhält diesen Ester durch Zusammenschmelzen von 1 g Äthoxybenzaldehyd (1 Mol.) und 1,6 g Amino-α-Methylzimt-akt-amylester. Aus Aceton-Wasser kristallisiert er in gelblichen Nadeln. Er schmilzt bei 86° zu einer trüben Flüssigkeit, die sich bei 100° klärt.

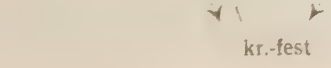
Analyse:

0,1710 g Substanz ergaben 6,0 ccm Stickstoff bei 22° und 762 mm.

Für $C_{21}H_{29}O_3N$

berechnet:	gefunden:
3,69% N.	3,96% N.

Mikroskopisch erscheint kristallinisch-flüssig I als eine schon blau schillernde Phase, die nicht lange haltbar ist. Kristallinisch-flüssig II nnd III schillern nicht. Kristallinisch-flüssig I und II sind pseudoisotrop und enantiotrop zu der festen Phase; kristallinisch-flüssig III ist monotrop und bildet kleine Stäbchen.



p-Phenylbenzalamino-α-Methylzimt-akt-amylester.

$$C_6H_5C_6H_4CH = N - C_6H_4CH = C(CH_3) - COOC_5H_{11}$$

Durch Kondensation von 1 g Phenylbenzaldehyd (1 Mol.) und 1,4 g Amino-α-Methylzimt-akt-amylester (1 Mol.) erhält man ein Produkt, das beim Umkristallisieren aus Aceton-Wasser im Zustande eines kristallinischen Harzes herauskommt. Unter dem Mikroskop waren allerdings auch deutlich vereinzelte Kristalle wahrzunehmen. Ein Teil wurde in ätherischer Lösung mit Tierkohle geschüttelt, aber auch hiernach erhielt man nach dem Abdunsten des Äthers keinen homogenen Körper.

p-Anisalamino-α-Äthylzimtäthylester.

$$CH_3OC_6H_4CH = N - C_6H_4CH = C(C_2H_5) - COOC_2H_5$$

Man kondensiert Anisaldehyd und Amino-α-Äthylzimtäthylester in molekularen Mengen 2 Stunden im kochenden Wasserbade. Das Reaktionsprodukt wird im Vakuumexsikkator fest und kann aus Weingeist umkristallisiert werden. Gelbliche Blättchen; Schmelzpunkt 60—61°. Die amorph geschmolzene Substanz wird erst nach langer Zeit fest, wobei eine kristallinisch-flüssige Phase nicht beobachtet werden konnte.

p-Äthoxybenzalamino-α-Äthylzimtäthylester.

$$C_2H_5OC_6H_4CH = N - C_6H_4CH = C(C_2H_5) - COOC_2H_5$$

Äthoxybenzaldehyd (1 Mol.) und Amino-α-Äthylzimtäthylester (1 Mol.) erhitzt man 2 Stunden im Wasserbade. Das Kondensationsprodukt, welches im Vakuumexsikkator fest wurde, kristallisiert man aus Weingeist um, wobei man die Lösung durch ein kleines Kriställchen impfen muss.

Der Ester bildet gelbliche Nadeln; Schmelzpunkt 73°. Durch Abkühlen und Wiedererhitzen findet man die beiden Schmelzpunkte 61° und 45°.

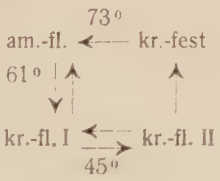
Analyse:

0,1384 g Substanz ergaben 0,3798 g CO_2 und 0,0900 g H_2O,
0,1935 g Substanz lieferten 7,2 ccm Stickstoff bei 24° und 762 mm.

Für $C_{22}H_{25}O_3N$

berechnet:	gefunden:
C: 75,21%	74,84%
H: 7,12%	7,22%
N: 3,99%	4,16%.

Der Ester besitzt zwei pseudoisotrope Phasen, die beide monotrop sind. Kristallinisch-flüssig I ist leicht beweglich und sehr hell; kristallinisch-flüssig II ist dagegen sehr zähflüssig. Im polarisierten Licht zwischen + — Nikols ist das Gesichtsfeld von kristallinisch-flüssig I halbdunkel; Staubteilchen und der Rand von Luftblasen leuchten hell. Beim Übergang von I zu II wird das Gesichtsfeld plötzlich ganz dunkel, und das Leuchten am Rande wird sehr schwach.



p-Phenylbenzalamino-α-Äthylzimtäthylester.

$$C_6H_5C_6H_4CH = N - C_6H_4CH = C - COOC_2H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad C_2H_5$$

Man erhält diesen Ester durch Kondensation von 1 g Phenylbenzaldehyd (1 Mol.) und 1,2 g Amino-α-Äthylzimtäthylester (1 Mol.) im kochenden Wasserbade. Aus Weingeist kristallisiert er in gelblichen Blättchen; Schmelzpunkt 139°.

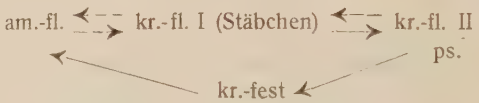
Zwei monotrope, pseudoisotrope, kristallinisch-flüssige Phasen. Oft schiesst die feste Phase gleich in die amorphe Schmelze und besitzt dann die Form von langen, prismatischen Tafeln, während da, wo erst die kristallinisch-flüssigen Phasen auftreten, die feste Form büschelförmig ist.

p-Athoxybenzalamino-α-Äthylzimt-n-propylester.

$$C_2H_5OC_6H_4CH=N-C_6H_4CH=C(C_2H_5)-COOC_3H_7$$

1 g Äthoxybenzaldehyd (1 Mol.) und 1,55 g Amino-α-Äthylzimt-n-propylester kondensiert man im kochenden Wasserbade. Aus Propylalkohol kristallisiert der Ester in kleinen, gelblichen Blättchen; Schmelzpunkt 96—98°. Die kristallinische Flüssigkeit, die sich beim Abkühlen bildet, klärt sich wieder bei 63°.

Der Ester bildet 2 monotrope, kristallinisch-flüssige Phasen. Kristallinisch-flüssig I bildet Stäbchen, die sehr schnell zum Verschwinden gebracht werden durch kristallinisch-flüssig II, die pseudoisotrop ist.



Vielleicht ist aber auch nur 1 Phase vorhanden, die vorübergehend in Stäbchen erscheint und sofort pseudoisotrop wird.

p-Phenylbenzalamino-α-Äthylzimt-n-propylester.

$$C_6H_5C_6H_4CH=N-C_6H_4CH=C(C_2H_5)-COOC_3H_7$$

Man stellt diesen Ester dar durch Zusammenschmelzen von 1 g Phenylbenzaldehyd (1 Mol.) und 1,3 g Amino-α-Äthylzimt-n-propylester (1 Mol.). Aus Aceton-Wasser kristallisiert er in kleinen gelben, büschelförmigen Kristallen; Schmelzpunkt 118°, 135°.

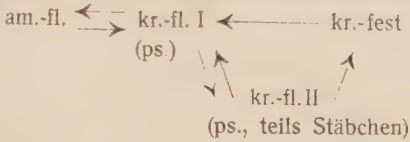
Analyse:

0,1316 g Substanz ergaben 4,3 ccm Stickstoff bei 22° und 762 mm.

Für $C_{27}H_{27}O_2N$

berechnet:	gefunden:
3,53% N.	3,69% N.

Der Ester bildet eine enantiotrope und eine monotrop kristallinisch-flüssige Phase. Kristallinisch-flüssig I ist enantiotrop und pseudoisotrop, kristallinisch-flüssig II monotrop und bildet teilweise kleine Stäbchen.



p-Anisalamino-α-Äthylzimt-akt-amylester.

$$CH_3OC_6H_4CH = N - C_6H_4CH = C(C_2H_5) - COOC_5H_{11}$$

Man erwärmt 1 g Anisaldehyd und 2 g Amino-α-Äthylzimt-akt-amylester 2 Stunden im Wasserbade. Das Reaktionsprodukt wurde auch im Vakuumexsikkator nicht fest. Beim Abkühlen der Schmelze in einer Kältemischung konnte man deutlich ein Farbenschillern wahrnehmen.

p-Athoxybenzalamino-α-Äthylzimt-akt-amylester.

$$C_2H_5OC_6H_4CH = N - C_6H_4CH = C(C_2H_5) - COOC_5H_{11}$$

Das Kondensationsprodukt, das durch Zusammenschmelzen von 1 g Äthoxybenzaldehyd und 1,7 g Amino-α-Äthylzimt-akt-amylester erhalten wurde, presst man auf Ton ab, um die Mutterlauge zu entfernen. Es liess sich nicht umkristallisieren, da es in allen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich war; Schmelzpunkt 69°. Durch Abkühlen der amorphen Schmelze und Wiedererhitzen fand man noch die beiden Schmelzpunkte 54° und 40°. Die Analysensubstanz wurde zur Reinigung wiederholt auf Ton abgepresst und mit Petroläther gewaschen.

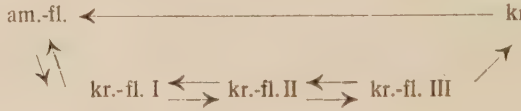
Analyse:

0,1436 g Substanz ergaben 0,4010 g CO_2 und 0,1054 g H_2O.
0,1686 g Substanz lieferten 5,6 ccm Stickstoff bei 24° und 762 mm.

Für $C_{25}H_{31}O_3N$

berechnet:	gefunden:
C: 76,33%	76,16%
H: 7,88%	8,15%
N: 3,57%	3,71%

Der Ester ist monotrop und bildet 3 kristallinisch-flüssige Phasen. Kristallinisch-flüssig I schillert schön blau, wird durch Bewegung des Deckglases vollständig pseudoisotrop und blitzt bei Druck stark auf. Kristallinisch-flüssig II ist trübe und milchig, blitzt bei Druck auf, wenn auch nicht so stark wie I und wird durch Bewegung nicht vollständig pseudoisotrop. Beide Phasen sind zirkularpolarisierend. Kristallinisch-flüssig III ist pseudoisotrop, leuchtet aber bei Druck nicht auf.



p-Phenylbenzalamino-α-Äthylzimt-akt-amylester.

$$C_6H_5C_6H_4CH = N - C_6H_4CH = \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOC_5H_{11}$$

Man erhitzt 1 g Phenylbenzaldehyd (1 Mol.) und 1,4 g Amino-α-Äthylzimt-akt-amylester (1 Mol.) 2 Stunden im Wasserbade. Das Kondensationsprodukt kristallisiert aus Aceton-Wasser bei Zimmertemperatur als ein kristallinisches Harz aus, das sich bei 118° klärt.

Der Ester bildet 2 enantiotrope, kristallinisch-flüssige Phasen; die erste bildet Stäbchen, die zweite ist pseudoisotrop. Die beiden Phasen sind gegeneinander enantiotrop, würden aber wohl gegen die kristallinisch-feste Phase monotrop sein.

p-Anisalamino-α-Phenylzimtäthylester.

$$CH_3OC_6H_4CH = N - C_6H_4CH = \underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOC_2H_5$$

Anisaldehyd und Amino-α-Phenylzimtäthylester kondensiert man in molekularen Mengen 2 Stunden im Wasserbade. Das Reaktionsprodukt wird aus Weingeist umkristallisiert. Schmelzpunkt 108°.

Eine kristallinisch-flüssige Phase konnte ich nicht beobachten.

p-Äthoxybenzalamino-α-Phenylzimtäthylester.

$$C_2H_5OC_6H_4CH = N - C_6H_4CH = C(C_6H_5) - COOC_2H_5$$

Man erhält diesen Ester durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Äthoxybenzaldehyd und 1 Mol. Amino-α-Phenylzimtäthylester im Wasserbade und Umkristallisieren des Kondensationsproduktes aus Weingeist. Schmelzpunkt 103 — 104°.

Eine kristallinisch-flüssige Phase wurde nicht wahrgenommen.

p-Äthoxybenzalamino-α-Isopropylzimtäthylester.

$$C_2H_5OC_6H_4CH = N - C_6H_4CH = C(C_3H_7) - COOC_2H_5$$

Äthoxybenzaldehyd (1 Mol.) und Amino-α-Isopropylzimtäthylester (1 Mol.) kondensiert man im kochenden Wasserbade und kristallisiert das Produkt aus Weingeist um. Der Ester ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und kommt daher erst heraus, nachdem ein grosser Teil des Lösungsmittels verdunstet ist. Schmelzpunkt 76—77°; nicht kristallinisch-flüssig.

p-Phenylbenzalamino-α-Isopropylzimtäthylester.

$$C_6H_5C_6H_4CH = N - C_6H_4CH = C(C_3H_7) - COOC_2H_5$$

Man erhitzt 1 Mol. Phenylbenzaldehyd und 1 Mol. Amino-α-Isopropylzimtäthylester im Wasserbade und kristallisiert das Kondensationsprodukt aus Alkohol um. Der Ester bildet warzenförmige Kristalle; Schmelzpunkt 120°; nicht kristallinisch-flüssig.

Analyse:

0,0984 g Substanz ergaben 3,2 ccm Stickstoff bei 20° und 760 mm.

Für $C_{27}H_{27}O_2N$

berechnet:	gefunden:
3,53% N	3,70% N

Herrn Professor Dr. Vorländer bin ich für die stets liebenswürdige Anregung und Unterstützung bei der Ausführung meiner Untersuchungen zu bestem Danke verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 30. Dezember 1883 bin ich, Wilhelm Kasten, in Vienenburg a. H. geboren. Ich besuchte zuerst die Dorfschule in Vienenburg, dann das Realgymnasium zu Goslar, welches ich Ostern 1904 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um mich dem Studium der Chemie zu widmen.

Ich studierte an der Technischen Hochschule zu Braunschweig und an der Universität Halle. Am 11. Januar 1909 bestand ich das Examen rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Dozenten:

in Braunschweig:

Meyer, Weber, Franke, Biehringer, Müller, Denecke, Stolley.

in Halle:

Volhard, Vorländer, Dorn, Ebbinghaus, Tubandt.

Ihnen allen bin ich zu grossem Danke verpflichtet.